

WEST

Generate Collection

Print

Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.☐ 1. Document ID: JP 02255823 A

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Oct 16, 1990

PUB-NO: JP402255823A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02255823 A

TITLE: CURABLE SHEET

PUBN-DATE: October 16, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ABE, HIROSHI

MIYAKE, AKITAKA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SEKISUI CHEM CO LTD

APPL-NO: JP01215673

APPL-DATE: August 21, 1989

US-CL-CURRENT: 522/150

INT-CL (IPC): C08G 18/62; C08F 299/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a curable sheet having good malleability, ductility and flexibility before being cured, capable of forming a film of a high hardness after being cured and being curable with heat and light, which is an uncured sheet based on a mixture comprising a specified reactive acrylic resin, a blocked isocyanate, a reactive vinyl monomer and a photosensitizer.

CONSTITUTION: An uncured curable sheet formed from a resin composition mainly comprising a reactive acrylic resin having at least a plurality of hydroxyls, aminos or carboxyls and a weight-average MW of 100000-1000000 and being normally solid, a blocked isocyanate, a reactive vinyl monomer and a photosensitizer. This composition may further contain a normally solid thermoplastic acrylic resin and/or a reactive acrylic oligomer having at least a plurality of hydroxyl, aminos or carboxyls and a weight-average MW of 1000-10000.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments	Claims	KWIC
Draw Desc	Image										

☐ 2. Document ID: JP 02255823 A

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 16, 1990

DERWENT-ACC-NO: 1990-352930

DERWENT-WEEK: 199047

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermal or radiation curing sheet - consisting of acrylic resin and block isocyanate, vinyl monomer and photosensitiser

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

SEKISUI CHEM IND CO LTD

CODE

SEKI

PRIORITY-DATA: 1988JP-0335119 (December 28, 1988), 1989JP-0215673 (August 21, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

JP 02255823 A

PUB-DATE

October 16, 1990

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

000

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

JP 02255823A

APPL-DATE

August 21, 1989

APPL-NO

1989JP-0215673

DESCRIPTOR

INT-CL (IPC): C08F 29/90; C08G 18/62

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02255823A

BASIC-ABSTRACT:

Curing sheet is formed from a resin compsn. comprising acryl resin solid at normal temp. having wt. average mol. wt. of 100,000-1,000,000 and at least two gps. of hydroxyl, amino or carboxyl gp.; block isocyanate, reactive vinyl monomer and photosensitiser as main ingredients.

USE/ADVANTAGE - The sheet is useful for protecting the surface of furniture, metal sheet etc., and as decoration or signing material in place of coating. The sheet has superior extendability and flexibility at the temp. below its curing temp., that is effective for covering uneven or curved surface smoothly. The sheet forms film with superior hardness, impact resistance and uniformity by curing with heat and/or radiation.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: THERMAL RADIATE CURE SHEET CONSIST POLYACRYLIC RESIN BLOCK ISOCYANATE VINYL MONOMER PHOTSENSITISER

DERWENT-CLASS: A14 A28 A94

CPI-CODES: A04-D01; A04-F01; A07-A02B; A08-C01; A11-C02; A12-S06; A12-S07;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0224 0226 0231 0486 0487 0584 0585 3060 3061 0598 0599 2016 2020 2194 2198 2285 3217 2300 2303 2493 2513 2522 2585 2617 2619 2622 2628 2718 2728 2757 2835

Multipunch Codes: 014 02& 034 04- 074 081 085 231 26& 341 353 359 40- 435 44& 47& 473 477 48- 502 51& 52& 551 556 557 558 560 561 566 575 583 589 610 636 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-153505

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments	Claims	KVMC
Draw Desc	Image										

Generate Collection

Print

PTO 03-2343

Japanese Kokai Patent Application
No. Hei 2[1990]-255823

CURABLE SHEET

Hiroshi Abe and Akitaka Miyake

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. MARCH 2003
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION No. HEI 2[1990]-255823

Int. Cl. ⁵ :	C 08 G 18/62 C 08 F 299/00
Sequence Nos. for Office Use:	7602-4J 7445-4J
Filing No.:	Hei 1[1989]-215673
Filing Date:	August 21, 1989
Publication Date:	October 16, 1990
Priority	
Date:	December 28, 1988
Country:	Japan
No.:	Japanese Patent Application No. Sho 63[1988]-335119
No. of Claims:	2 (Total of 12 pages)
Examination Request:	Not filed

CURABLE SHEET

[Kokasei sheto]

Inventors:	Hiroshi Abe and Akitaka Miyake
Applicant:	Sekisui Chemical Co., Ltd.

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. A type of curable sheet characterized by the following facts: the curable sheet is formed from a resin composition and is in an uncured state; said resin composition is mainly composed of a reactive acrylic resin, which has a weight-average molecular weight in the range

of 100,000-1,000,000, is in solid state at room temperature, and has at least plural hydroxyl groups, amino groups or carboxyl groups, a blocked isocyanate, a reactive vinyl monomer, and a photosensitizer.

2. The curable sheet described in Claim 1 characterized by the fact that the aforementioned resin composition also contains a thermoplastic acrylic resin that is in solid form at room temperature and/or a reactive acrylic oligomer that has a weight-average molecular weight in the range of 1000-10,000 and has at least plural hydroxyl groups, amino groups, or carboxyl groups.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

This invention pertains to a type of curable sheet that is used for protecting, decorating and displaying the surface of furniture, steel plates, and other objects, by bonding to the surface of said objects, followed by heating and/or irradiation with light for curing.

Prior art

When the surfaces of furniture, steel plates, or other objects are decorated or displayed, usually, paints are used. However, when a solvent-based paint is used, the organic solvent dissipates during the process, adversely affecting the operating environment, and there is also the problem of environmental hygiene. On the other hand, when a water-based paint is used, although the operating environment is not degraded, curing of the paint nevertheless requires a long time and a large amount of energy. This is undesired.

In recent years, bonding material sheets mainly made of polyvinyl chloride has been proposed. Such bonding material can be bonded to the surface of furniture, steel plate, and other objects, and, when said bonding material is used, there is no adverse influence on the operating environment. Also, as the material is in the form of a sheet, there is no need to cure it. However, as such bonding material sheets are mainly formed from soft polyvinyl chloride, their hardness and wear resistance are poor. This is undesired.

As a method for improving this method, a technology has been proposed in which the sheet material is cured after bonding so as to form a coating with a high surface hardness. For example, Japanese Kokoku Patent No. Sho 57[1982]-13425 proposed a type of thermosetting composite sheet characterized by the fact that it is prepared by submerging a porous sheet shaped substrate in a radical reaction initiator to form an initiator-soaked sheet, followed by laminating

/2*

* [Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.]

one side or both sides of the sheet with a layer containing polymers and radical reactive monomers.

Also, Japanese Kokoku Patent No. Sho 60[1985]-21630 proposed a type of sheet material characterized by the fact that in a self-supporting continuous layer made of thermoplastic and/or rubber type material, a powder containing a radical reactive unsaturated compound and in solid form at room temperature, and a powder containing a radical initiator and in particle form at room temperature are maintained without making contact with each other.

Problems to be solved by the invention

The composite sheet described in Japanese Kokoku Patent No. Sho 57[1982]-13425 has a laminated structure of a layer containing a radical reactive unsaturated compound and a layer containing a radical reaction initiator. Consequently, when a uniform curing reaction is performed under heat and pressure, it is necessary to ensure that the two layers are in uniform contact with each other. However, it is difficult to control the heat and pressure, and it is difficult to form a uniform cured coating. Also, as the base material sheet soaked with the radical reaction initiator, paper, woven paper, nonwoven fabric, or the like is used. Consequently, when the composite sheet is applied to cover the surface of an object having dips/bumps or a curved surface, it is difficult to stretch the composite sheet, and it is difficult to form a good coating on the surface of the object.

For the sheet material described in Japanese Kokai Patent Application [sic; Kokoku Patent] No. Sho 60[1985]-21630, as it is spreadable, it can be applied to bond to a surface with bumps and dips or a curved surface. However, in this sheet material, the powder containing a radical reactive unsaturated compound and the powder containing a radical reaction initiator are not in direct contact with each other, instead, they are present on a thermoplastic resin layer or the like. When heated, the two types of powder and the resin layer are fused and mixed with each other, and curing is realized in the reaction. Consequently, characteristics of the sheet material depends on the particle size and mixing property of the powders, and this is a disadvantage. Also, when said sheet is manufactured, the two powders make contact with each other and the reaction starts. Consequently, both powders must be crushed and mixed in the frozen state, and the mixing property is poor. Consequently, uneven coating films tend to form, so that the pigment dispersion property and other appearance properties degrade, not to say the surface performance.

The purpose of this invention is to solve the aforementioned problems of the prior art by providing a type of curable sheet characterized by the fact that it has good malleability and flexibility before curing, so that it can be applied to cover the surface of an object with bumps

and dips or a curved surface with a good operability, and a uniform film with a high hardness can be formed after curing.

Means to solve the problem

This invention provides a type of curable sheet characterized by the following facts: the curable sheet is formed from a resin composition and is in an uncured state; said resin composition is mainly composed of a reactive acrylic resin, which has a weight-average molecular weight in the range of 100,000-1,000,000, is in solid state at room temperature, and has at least plural hydroxyl groups, (hereinafter to be referred to as reactive acrylic resin), amino groups or carboxyl groups, a blocked isocyanate, a reactive vinyl monomer, and a photosensitizer.

The aforementioned resin composition also contains a thermoplastic acrylic resin that is in solid form at room temperature and/or a reactive acrylic oligomer that has a weight-average molecular weight in the range of 1000-10,000 and has at least plural hydroxyl groups, amino groups, or carboxyl groups (hereinafter to be referred to as reactive acrylic oligomer).

In the following, this invention will be explained in detail.

The curable sheet of this invention is a sheet made of a resin composition in an uncured state. For example, the following four compositions may be adopted for the resin composition:

[1] A composition mainly composed of a reactive acrylic resin that has a weight-average molecular weight in the range of 100,000-1,000,000 and is in solid form at room temperature (25°C°), a blocked isocyanate, a reactive vinyl monomer, and a photosensitizer.

[2] A composition mainly composed of a reactive acrylic resin that has a weight-average molecular weight in the range of 100,000-1,000,000 and is in solid state at room temperature, a blocked isocyanate, a reactive vinyl monomer, a photosensitizer, and a thermoplastic acrylic resin that is in solid form at room temperature.

[3] A composition mainly composed of a reactive acrylic resin that has a weight-average molecular weight in the range of 100,000-1,000,000 and is in solid state at room temperature, a reactive acrylic oligomer with a weight-average molecular weight in the range of 1000-10,000, a blocked isocyanate, a reactive vinyl monomer, and a photosensitizer.

[4] A composition mainly composed of a reactive acrylic resin that has a weight-average molecular weight in the range of 100,000-1,000,000 and is in solid state at room temperature, a reactive acrylic oligomer with a weight-average molecular weight in the range of 1000-10,000, a blocked isocyanate, a reactive vinyl monomer, a photosensitizer, and a thermoplastic acrylic resin that is in solid state at room temperature.

The aforementioned reactive acrylic resin is an acrylic polymer having plural hydroxyl groups, amino groups, or carboxyl groups, and it is in solid form at room temperature. For

example, said reactive acrylic resin may be prepared by copolymerization of the following monomers: (meth)acrylic ester monomer, styrene derivative monomer, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 4-hydroxybutyl (meth)acrylate, or other (meth)acrylic ester monomers having hydroxyl groups, or 2-aminoethyl (meth)acrylate, 3-aminopropyl (meth)acrylate, or other (meth)acrylic esters having amino groups, or (meth)acrylic acid or other monomers having carboxyl groups. For the reactive acrylic resin, the weight-average molecular weight can be changed by adjusting the conditions of the polymerization reaction using an initiator. For the reactive acrylic resin used in this invention, the weight-average molecular weight is in the range of 100,000-1,000,000. If the weight-average molecular weight is lower than 100,000, it is difficult to maintain the shape of the obtained cured sheet, and it is impossible to realize sufficient stretching during the bonding operation. Also, even cracks may develop. On the other hand, if the weight-average molecular weight is over 1,000,000, the mixing of aforementioned resin composition with blocked isocyanate or the like is poor, and it is difficult to prepare the curable sheet. Also, for the reactive acrylic resin, in consideration of the hardness after curing, the T_g (glass transition point) should be in the range of 0-80°C, and the functional group value {OH value and NH₂ value (NH₂ value: it is calculated from the amount of groups added in polymerization in the same way as for OH value, or NH₂ groups are made to react with nitrous acid to change to OH groups for determining the value) and COOH group value (COOH value: it is calculated from the amount of COOH groups added in polymerization in the same way as the OH value, or COOH groups are titrated with KOH to determine the value)} is preferably in the range of 40-150. Also, for the reactive acrylic resin, as long as the aforementioned ranges of molecular weight are observed, different types of polyols may be combined for use.

The aforementioned reactive acrylic oligomer is used mainly for realizing softness and malleability in the cured film. The reactive acrylic oligomer is mainly made of acrylate repeating units. In the molecular chain of the acrylic oligomer, just as in said reactive acrylic resin, hydroxyl groups, amino groups, or carboxyl groups are contained. The polymer preferably is in solid form or solid solution form at room temperature. For example, the reactive acrylic oligomer may be prepared by copolymerization of the following monomers: (meth)acrylic ester monomer, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 3-hydroxypropyl (meth)acrylate, or other (meth)acrylic ester monomers having hydroxyl groups, or 2-aminoethyl (meth)acrylate, 4-aminobutyl (meth)acrylate, or other (meth)acrylic ester monomers having amino groups, (meth)acrylic acid or other monomers having carboxyl groups.

For the reactive acrylic oligomer used in this invention, the weight-average molecular weight should be in the range of 1000-10,000. If the weight-average molecular weight of the reactive acrylic oligomer is lower than 1000, the moldability of the obtained resin composition is poor, and handling of the curable sheet is difficult. On the other hand, if the weight-average

molecular weight is over 10,000, the obtained sheet has no flexibility, and its moldability is poor. Also, for the reactive acrylic oligomer, in consideration of the sheet moldability and the hardness of the cured film, the glass transition point should be in the range of -50°C to 40°C , and the functional group value (same as that for the reactive acrylic resin) is preferably in the range of 80-250. As long as these ranges of molecular weight are obtained, for the reactive acrylic oligomer, plural types of reactive acrylic oligomers may be used in combination.

With respect to 100 parts by weight of the reactive acrylic resin, the amount of reactive acrylic oligomer should be in the range of 5-200 parts by weight, or preferably in the range of 5-50 parts by weight.

The aforementioned blocked isocyanate is used as a heat reaction type curing agent for curing the reactive acrylic resin (or for curing of the reactive acrylic resin and reactive acrylic oligomer when the reactive acrylic oligomer is also contained). Here, the blocked isocyanate refers to a compound prepared by blocking the isocyanate groups of an isocyanate compound having two or more isocyanate groups in each molecule with phenol, oxime, ϵ -caprolactam, malonic ester, or other blocking agent. Examples of said isocyanate compounds include tolylene diisocyanate, diphenyl methane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, isophorone-diisocyanate, and other monomers, as well as their trimethylolpropane adduct, isocyanurate modified compound, carbodiimido-modified compound, etc. When the blocked isocyanate is heated, said blocking agent is detached, and the generated isocyanate groups crosslink with the reactive acrylic resin (or with the reactive acrylic resin and reactive acrylic oligomer when the reactive acrylic oligomer is also contained). As far as the content of blocked isocyanate is concerned, the ratio of the number of functional groups of the reactive acrylic resin (or the reactive acrylic resin and the reactive acrylic oligomer when the reactive acrylic oligomer is also contained) to the number of isocyanate groups contained in the blocked isocyanate (functional group value/NCO value) should be adjusted in the range of 0.5-2.0, or preferably in the range of 0.8-1.2.

As far as the aforementioned reactive vinyl monomer is concerned, a material that has good miscibility with the aforementioned reactive acrylic resin is preferred, such as (meth)acrylate-based materials, styrene-based materials, etc. Examples of the acrylic reactive vinyl monomers include methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, 2-ethoxyethyl (meth)acrylate, phenoxy diethylene glycol (meth)acrylate, and other monofunctional types, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, polyethylene glycol di(meth)acrylate, polypropylene glycol di(meth)acrylate, trimethylpropane tri(meth)acrylate, pentaerythritol tri(meth)acrylate, pentaerythritol tetra(meth)acrylate, dipentaerythritol hexa(meth)acrylate, and other multifunctional types.

Examples of styrene-based reactive vinyl monomers include styrene, α -methylstyrene, α -ethylstyrene, p-methylstyrene, p-methoxystyrene, p-phenylstyrene, p-ethoxystyrene, p-chlorostyrene, m-chlorostyrene, o-chlorostyrene, and various other styrene derivatives. With respect to 100 parts by weight of the reactive acrylic resin (or reactive acrylic resin, thermoplastic acrylic resin and/or reactive acrylic oligomer when thermoplastic acrylic resin and/or reactive acrylic oligomer are also contained), the amount of reactive vinyl monomer is preferably in the range of 20-200 parts by weight (hereinafter to be referred to as "parts"), or more preferably in the range of 40-150 parts. The reactive vinyl monomer may be used either alone or as a mixture of several types.

The aforementioned thermoplastic acrylic resin is a polyacrylic ester. Usually, one may make use of polymethyl methacrylate or polymethyl methacrylate copolymer. One may also make use of polymers of other acrylic esters as well as their blends. The amount of thermoplastic acrylic resin added with respect to 100 parts of the reactive acrylic resin is preferably in the range of 5-50 parts.

As far as the aforementioned photosensitizer is concerned, a conventional type may be used. Examples of the photosensitizers that can be used preferably include benzoin alkyl ether-based photosensitizers, acetophenone-based photosensitizers, benzophenone-based photosensitizers, thioxanthone-based photosensitizers, etc. Examples of the benzoin ether-based photosensitizers include benzyl, benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin isopropyl ether, etc. Examples of the acetophenone-based photosensitizers include 2,2'-diethoxyacetophenone, 2,2'-dibutoxyacetophenone, 2-hydroxy-2-methylpropiophenone, p-tert-butyl trichloroacetophenone, etc. Examples of the benzophenone-based photosensitizers include benzophenone, 4-chlorobenzophenone, 4,4'-dichlorobenzophenone, 3,3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone, dibenzosuberone, etc. Examples of the thioxanthone-based photosensitizers include thioxanthone, 2-chlorothioxanthone, 2-methylthioxanthone, 2-isopropylthioxanthone, 2-ethylanthraquinone, etc. The amount of photosensitizer added depends on the composition of the resin composition. Usually, with respect to 100 parts of the reactive vinyl monomer, the amount is preferably in the range of 0.5-2.0 parts. The photosensitizers may be used either alone or as a mixture of several types.

Also, the aforementioned resin composition may contain pigments, dyes, and other coloring agents. Examples of the coloring agents include the pigments, dyes, etc. commonly used in preparing paints. Examples of pigments include titanium oxide, iron oxide, carbon black, cyanine-based pigments, quinacridone-based pigments, etc. Examples of dyes include azo-based dyes, anthraquinone-based dyes, indigoid-based dyes, stilbene-based dyes, etc. Also, one may make use of aluminum flakes, nickel powder, gold powder, silver powder, and other metal powders, and other coloring agents. When coloring agents with a high shielding ability are used,

the total amount of coloring agents with respect to 100 parts of the solid component of the resin is preferably in the range of 2-100 parts. Also, as needed, the aforementioned resin composition may also contain rust inhibitors, fillers, aging inhibitors, etc.

The aforementioned components are mixed to form the resin composition. The obtained resin composition is used to form the curable sheet of this invention. Before heating, the curable sheet is uncured. It has excellent malleability, flexibility, and good property in covering along the surface of objects having bumps and dips or a curved surface. After the curable sheet is applied to cover the surface of the object, it is heated at a prescribed temperature or higher and is irradiated with light so as to form a hard coating film. When said curable sheet does not have a sufficient adhesion on the object which it covers, an adhesive layer may be applied on the inner surface of the curable sheet, so that the curable sheet is bonded via the adhesive layer on the surface of the object. Examples of the adhesives for making the adhesive layer include EVA-based hot melt adhesives, SIS-based hot melt adhesives, acrylic hot melt adhesives, unsaturated polyester-based uncrosslinked compounds, acrylic adhesives, post-curable acrylic adhesives, etc., as well as their blends and laminates.

In addition, as the curable sheet of this invention is for substituting coating, one may set a clear layer on the surface of the sheet. The clear layer may be formed from a transparent resin composition, such that the resin composition used in this invention and the resin layer is free of coloring agent. Also, it may be made of a highly transparent sheet material, such as acrylic resins, fluorine-containing resins, urethane-based resins, polyvinyl chloride-based resins, etc.

The curable sheet with the aforementioned constitution may be manufactured using any method. For example, it may be prepared as follows: the aforementioned resin composition is dissolved in ethyl acetate, toluene, or other organic solvent, and the solution is coated on a film that has been treated for mold release using a silicone mold release agent or the like, followed by drying to form a resin layer of a thin sheet. Then, the resin layer is peeled off from the film.

Application examples

In the following, this invention will be explained in more detail with reference to application examples.

Preparation of curable sheet

Application Example 1

Acrylic polyol (Arotan 2040-145 [transliteration], product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., with a Tg of 40C°, OH value of 80, and weight-average molecular weight of 339,000) in an amount of 100 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., an oxime block compound of hydrogenated

diphenyl methane diisocyanate, with an NCO% of 7.3) in an amount of 49 parts for the solid portion (this blocked isocyanate had 1.0 Eq of isocyanate groups with respect to the hydroxyl groups of said acrylic polyol), 80 parts of methyl methacrylate, 1.5 parts of benzyl, and 60 parts of titanium oxide were mixed by agitation. The obtained mixture was coated on the mold release surface of a polyethylene terephthalate film (product of Soken Kako K.K., with a thickness of 40 μm , to be referred to as PET film) that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 60C° for 20 min, the PET film was peeled off, forming a curable sheet in the uncured state. The obtained sheet had a thickness of 100 μm .

Application Example 2

Acrylic polyol (Arortan 2040-145, product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., with a Tg of 40C°, OH value of 80, and weight-average molecular weight of 339,000) in an amount of 100 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., an oxime block compound of hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, with an NCO% of 7.3) in an amount of 59 parts for the solid portion (this blocked isocyanate had 1.2 Eq of isocyanate groups with respect to the hydroxyl groups of said acrylic polyol), 40 parts of diethylene glycol dimethacrylate, 0.7 part of benzyl, and 40 parts of titanium oxide were mixed by agitation. In the same way as in Application Example 1, the obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 60C° for 20 min, the PET film was peeled off, forming a curable sheet in the uncured state. The obtained sheet had a thickness of 100 μm .

Application Example 3

Acrylic polyol (Arotan 2040-132, product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., with a Tg of 20C°, OH value of 80, and weight-average molecular weight of 365,000) in an amount of 100 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., an oxime block compound of hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, with NCO% of 7.3) in an amount of 49 parts for the solid portion (this blocked isocyanate had 1.0 Eq of isocyanate groups with respect to the hydroxyl groups of said acrylic polyol), 10 parts of a thermoplastic acrylic resin (Haipet HBS [transliteration], product of Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 88 parts of methyl methacrylate (80 parts with respect to 100 parts of the solid portion of acrylic polyol and thermoplastic acrylic resin), 1.4 parts of benzophenone, 20 parts of carbon black, and 100 parts of ethyl acetate were mixed by agitation. In the same way as in Application Example 1, the obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 60C° for

20 min, the PET film was peeled off, forming a curable sheet in the uncured state. The obtained sheet had a thickness of 80 μm .

Application Example 4

Acrylic polyol (Arotan 2040-132, product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., with a Tg of 20C°, OH value of 80, and weight-average molecular weight of 365,000) in an amount of 100 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., an oxime block compound of hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, with an NCO% of 7.3) in an amount of 59 parts for the solid portion (this blocked isocyanate had 1.2 Eq of isocyanate groups with respect to the hydroxyl groups of said acrylic polyol), 20 parts of a thermoplastic acrylic resin (Haipet HBS, product of Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 72 parts of diethylene glycol dimethacrylate (60 parts with respect to the solid portion of acrylic polyol and thermoplastic acrylic resin), 1.2 parts of benzophenone, 35 parts of iron oxide, and 100 parts of ethyl acetate were mixed by agitation. In the same way as in Application Example 1, the obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 60C° for 20 min, the PET film was peeled off, forming a curable sheet in the uncured state. The obtained sheet had a thickness of 80 μm .

Application Example 5

Acrylic polyol (Arotan 2040-145, product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., with a Tg of 40C°, OH value of 80, and weight-average molecular weight of 339,000) in an amount of 100 parts for the solid portion, acrylic polyol oligomer (NIKKALITE H-870, product of Nippon Carbide Co., Ltd., with a Tg of 45C°, OH value of 200, and weight-average molecular weight of 2200-2500) in an amount of 30 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., an oxime block compound of hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, with an NCO% of 7.3) in an amount of 86 parts for the solid portion (this blocked isocyanate had 1.0 Eq of isocyanate groups with respect to the hydroxyl groups of said acrylic polyol and acrylic polyol oligomer), 130 parts of methyl methacrylate (100 parts with respect to 100 parts of the solid portion of acrylic polyol and acrylic polyol oligomer), 1.5 parts of benzyl, and 80 parts of titanium oxide were mixed by agitation. In the same way as in Application Example 1, the obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to silicone mold release treatment. After drying at 60C° for 20 min, the PET film was peeled off, forming a curable sheet in the uncured state. The obtained sheet had a thickness of 100 μm .

Application Example 6

Acrylic polyol (Arotan 2040-145, product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., with a Tg of 40C°, OH value of 80, and weight-average molecular weight of 339,000) in an amount of 100 parts for the solid portion, acrylic polyol oligomer (Nikkalite H-870, product of Nippon Carbide Co., Ltd., with a Tg of 45C°, OH value of 200, and weight-average molecular weight of 2000-2500) in an amount of 20 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., an oxime block compound of hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, with an NCO% of 7.3) in an amount of 70 parts for the solid portion (this blocked isocyanate had 1.2 Eq of isocyanate groups with respect to the hydroxyl groups of said acrylic polyol and acrylic polyol oligomer), 72 parts of diethylene glycol dimethacrylate (60 parts with respect to 100 parts of the solid portion of acrylic polyol and acrylic polyol oligomer), 1.4 parts of benzyl, and 77 parts of titanium oxide were mixed by agitation. In the same way as in Application Example 1, the obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying, the PET film was peeled off, forming a curable sheet in the uncured state. The obtained sheet had a thickness of 100 μm .

/8

Application Example 7

Acrylic polyol (Arotan 2040-132, product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., with a Tg of 20C°, OH value of 80, and weight-average molecular weight of 365,000) in an amount of 100 parts for the solid portion, acrylic polyol oligomer (Nikkalite H-870, product of Nippon Carbide Co., Ltd., with a Tg of 45C°, OH value of 200, and weight-average molecular weight of 2200-2500) in an amount of 30 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., an oxime block compound of hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, with an NCO% of 7.3) in an amount of 86 parts for the solid portion (this blocked isocyanate had 1.0 Eq of isocyanate groups with respect to the hydroxyl groups of said acrylic polyol and acrylic polyol oligomer), 30 parts of a thermoplastic acrylic resin (Haipet HBS, product of Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 96 parts of methyl methacrylate (60 parts with respect to 100 parts of the solid portion of acrylic polyol, acrylic polyol oligomer and thermoplastic acrylic resin), 1.4 parts of benzophenone, 20 parts of carbon black, and 100 parts of ethyl acetate were mixed by agitation. In the same way as in Application Example 1, the obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying, the PET film was peeled off, forming a curable sheet in the uncured state. The obtained sheet had a thickness of 80 μm .

Application Example 8

Acrylic polyol (Arotan 2040-132, product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., with a Tg of 20C°, OH value of 80, and weight-average molecular weight of 365,000) in an amount of 100 parts for the solid portion, acrylic polyol oligomer (Nikkalite H-870, product of Nippon Carbide Co., Ltd., with a Tg of 45C°, OH value of 200, and weight-average molecular weight of 2200-2500) in an amount of 20 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., an oxime block compound of hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, with an NCO% of 7.3) in an amount of 70 parts for the solid portion (this blocked isocyanate had 1.0 Eq of isocyanate groups with respect to the hydroxyl groups of said acrylic polyol and acrylic polyol oligomer), 20 parts of a thermoplastic acrylic resin (Haipet HBS, product of Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 112 parts of diethylene glycol dimethacrylate (80 parts with respect to 100 parts of the solid portion of acrylic polyol, acrylic polyol oligomer and thermoplastic acrylic resin), 1.4 parts of benzophenone, 60 parts of iron oxide, and 200 parts of ethyl acetate were mixed by agitation. In the same way as in Application Example 1, the obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying, the PET film was peeled off, forming a curable sheet in the uncured state. The obtained sheet had a thickness of 80 μm .

Application Example 9

In 300 parts of ethyl acetate, reactive acrylic resin (copolymer of methyl methacrylate, methacrylic acid, and 2-aminoethyl acrylate, with Mw=565,000, Tg of 35C°, COOH value of 20, and NH₂ value of 40) in an amount of 100 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., ketoxime block NCO of 7.3%) in an amount of 38 parts for the solid portion (this crosslinking agent had 1.0 Eq of isocyanate groups with respect to the functional groups of said reactive acrylic resin), 40 parts of methyl methacrylate, and 1.6 parts of benzophenone were well mixed by agitation. The obtained mixture was coated on the mold release surface of a polyethylene terephthalate (PET) film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 80C° for 5 min, a curable sheet was formed. The obtained sheet had a thickness of 80 μm .

/9

Application Example 10

In 300 parts of ethyl acetate, reactive acrylic resin (copolymer of methyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate and methacrylic ester, with Mw=250,000, Tg of 15C°, OH value of 40, and COOH value of 40) in an amount of 100 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., ketoxime block NCO of 7.3%) in an amount of 59 parts for the solid portion (this crosslinking agent had 1.2 Eq of isocyanate

groups with respect to the functional groups of said reactive acrylic resin), 30 parts of a thermoplastic acrylic resin (Haipet HBS, product of Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 parts of diethylene glycol dimethacrylate, 1.5 parts of benzyl, and 40 parts of titanium oxide were mixed by agitation. The obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 80C° for 5 min, a curable sheet was formed. The obtained sheet had a thickness of 200 μm .

Application Example 11

In 300 parts of ethyl acetate, reactive acrylic resin (copolymer of methyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate and 4-aminobutyl methacrylate, with $M_w=368,000$, T_g of 10C°, OH value of 40, and NH_2 value of 40) in an amount of 100 parts for the solid portion, blocked acrylic polycarboxylic acid (a copolymer of stearyl methacrylate and methacrylic acid, $M_w=25,000$, T_g of 20C° and acid value of 20) in an amount of 10 parts for the solid portion, 47 parts of blocked isocyanate (Coronate 2513, product of Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd., with an NCO of 10.2%) (this crosslinking agent had 1.0 Eq of isocyanate groups with respect to the functional groups of said reactive acrylic resin), 30 parts of methyl methacrylate, 20 parts of benzophenone, and 20 parts of quinacridone were well mixed by agitation. The obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 70C° for 10 min, a curable sheet was formed. The obtained sheet had a thickness of 100 μm .

Application Example 12

In 300 parts of ethyl acetate, reactive acrylic resin (copolymer of methyl methacrylate, methacrylic acid and 3-aminopropyl acrylate, with $M_w=621,000$, T_g of 10C°, COOH value of 40, and NH_2 value of 40) in an amount of 100 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., ketoxime block NCO of 7.3%) in an amount of 59 parts for the solid portion (this crosslinking agent had 1.2 Eq of isocyanate groups with respect to the functional groups of said reactive acrylic resin), 40 parts of titanium oxide, 20 parts of hexamethylene dimethacrylate, and 3 parts of 4-chlorobenzophenone were well mixed by agitation. The obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 80C° for 5 min, a curable sheet was formed. The obtained sheet had a thickness of 150 μm .

Application Example 13

In 300 parts of ethyl acetate, reactive acrylic resin (same as in 1 [sic, Application Example 1]) in an amount of 100 parts for the solid portion, acrylic polycarboxylic acid oligomer

(copolymer of ethyl acrylate and methacrylic acid, $M_w=25,000$, T_g of 20°C and acid value of 50) in an amount of 20 parts for the solid portion, 41 parts of blocked isocyanate (Coronate 2513, product of Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd., with an NCO% of 10.2) (this crosslinking agent had 1.0 Eq of isocyanate groups with respect to the total functional groups of said reactive acrylic resin and acrylic polycarboxylic acid oligomer), 2 parts of zinc chromate, 30 parts of methyl methacrylate, and 20 parts of benzophenone were well mixed by agitation. The obtained mixture was coated on the mold release surface of a polyethylene terephthalate (PET) film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 70°C for 10 min, a curable sheet was formed. The obtained sheet had a thickness of $80\text{ }\mu\text{m}$.

/10

Properties of curable sheet

Tests were performed for the properties of the obtained sheets, that is, malleability, vacuum moldability, adhesiveness, and hardness.

The malleability was evaluated by stretching the sheet in an atmosphere at 30°C for 100%, and whether the sheet ruptured was judged.

The moldability was evaluated by bonding the sheet on a base material, followed by vacuum molding of the laminate at 60°C , and judgment of the ease of coating in this case and the appearance of the sheet surface.

The adhesiveness was evaluated as follows. The aforementioned molded laminate was heated at 160°C for 30 min and irradiated under a high-pressure mercury lamp (160 W/cm , height of 15 cm) for 2 min. Then, on the surface of the cured film, 100 chessboard grids with intervals of 1 mm were cut. A commercially available adhesive tape was applied and then peeled off. The residual % of the chessboard grids was used for evaluation.

The hardness was evaluated in a pencil hardness test according to JIS K5400. The results of the tests performed when a steel sheet was used as the base material are listed in Table 1, and the results of the tests performed when a coated steel sheet was used as the base material are listed in Table 2. When the steel sheet was used as a base material, the sheet was directly bonded to the steel sheet without using an adhesive layer. When the coated steel sheet was used, in order to ensure a good adhesiveness of the sheet on the coated steel sheet in vacuum molding, an adhesive layer (acrylic adhesive, SK DAIN p-44 [transliteration], product of Soken Kagaku K.K., thickness of $10\text{ }\mu\text{m}$) was formed on the inner surface of the sheet for vacuum molding.

Table 1

Application Example	1	2	3	4	5	6	7	8
Malleability	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture
Vacuum moldability	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Adhesiveness	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Hardness	H	2 H	H	3 H	H	2 H	H	3 H

Base material for bonding: Steel sheet (without adhesive layer)

Table 2

Application Example	1	2	3	4	5	6	7	8
Malleability	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture
Vacuum moldability	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good	Good
Adhesiveness	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Hardness	H B	H	H B	H	H B	H	H B	H

Base material for bonding: Coated steel sheet

Adhesive layer: Acrylic adhesive (SK DAIN P-44 [transliteration], product of Soken Kagaku K.K.), thickness of 10 μ m.

Table 1 (Continued)

Application Example	9	10	11	12	13
Malleability	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture
Vacuum moldability	Good	Good	Good	Good	Good
Adhesiveness	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Hardness	2 H	H	2 H	H	H

Table 2 (Continued)

Application Example	9	10	11	12	13
Malleability	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture	No rupture
Vacuum moldability	Good	Good	Good	Good	Good
Adhesiveness	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Hardness	H B	B	H B	H B	B

Comparative Example 1

/11

Acrylic polyol (Arotan 2040-136, product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., with a Tg of 40°C, OH value of 80, and weight-average molecular weight of 29,000) in an amount of 100 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., an oxime block compound of hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, with an NCO% of 7.3) in an amount of 49 parts for the solid portion (this blocked isocyanate had 1.0 Eq of isocyanate groups with respect to the hydroxyl groups of said acrylic polyol), 80 parts of diethylene glycol dimethacrylate, 1.2 parts of benzyl, and 45 parts of titanium oxide were mixed by agitation. In the same way as in Application Example 1, the obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 60°C for 20 min, the PET film was peeled off, forming a curable sheet in the uncured state. The obtained sheet had a thickness of 80 μm .

Comparative Example 2

Acrylic polyol (Arotan 2040-136, product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., with a Tg of 40°C, OH value of 80, and weight-average molecular weight of 29,000) in an amount of 100 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., an oxime block compound of hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, with an NCO% of 7.3) in an amount of 49 parts for the solid portion (this blocked isocyanate had 1.0 Eq of isocyanate groups with respect to the hydroxyl groups of said acrylic polyol), 10 parts of a thermoplastic acrylic resin (Haipet HBS, product of Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 110 parts of diethylene glycol dimethacrylate (100 parts with respect to 100 parts of the solid portion of acrylic polyol and thermoplastic acrylic resin), 1.5 parts of benzyl, and 50 parts of titanium oxide were mixed by agitation. In the same way as in Application Example 1, the obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 60°C for 20 min, the PET film was peeled off, forming a curable sheet in the uncured state. The obtained sheet had a thickness of 80 μm .

Comparative Example 3

Acrylic polyol (Arotan 2040-136, product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., with a Tg of 40C°, OH value of 80, and weight-average molecular weight of 29,000) in an amount of 100 parts for the solid portion, acrylic polyol oligomer (Nikkalite H-870, product of Nippon Carbide Co., Ltd., with Tg of 45C°, OH value of 200, and weight-average molecular weight of 2200-2500) in an amount of 30 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., an oxime block compound of hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, with an NCO% of 7.3) in an amount of 86 parts for the solid portion (this blocked isocyanate had 1.0 Eq of isocyanate groups with respect to the hydroxyl groups of said acrylic polyol and acrylic polyol oligomer), 104 parts of diethylene glycol dimethacrylate (100 parts with respect to 100 parts of the solid portion of acrylic polyol and acrylic polyol oligomer), 1.5 parts of benzyl, and 90 parts of titanium oxide were mixed by agitation. In the same way as in Application Example 1, the obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 60C° for 20 min, the PET film was peeled off, forming a curable sheet in the uncured state. The obtained sheet had a thickness of 80 μm .

Comparative Example 4

Acrylic polyol (AROTAN 2040-136 [transliteration], product of Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., with a Tg of 40C°, OH value of 80, and weight-average molecular weight of 29,000) in an amount of 100 parts for the solid portion, acrylic polyol oligomer (Nikkalite H-870, product of Nippon Carbide Co., Ltd., with a Tg of 45C°, OH value of 200, and weight-average molecular weight of 2,200-2,500) in an amount of 20 parts for the solid portion, blocked isocyanate (Takenate B-815N, product of Takeda Chemical Industries, Ltd., an oxime block compound of hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, with an NCO% of 7.3) in an amount of 70 parts for the solid portion (this blocked isocyanate had 1.0 Eq of isocyanate groups with respect to the hydroxyl groups of said acrylic polyol and acrylic polyol oligomer), 20 parts of a thermoplastic acrylic resin (Haipellet HBS, manufactured by Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 140 parts of diethylene glycol dimethacrylate (100 parts with respect to 100 parts of the solid portion of acrylic polyol, acrylic polyol oligomer and thermoplastic acrylic resin), 1.8 parts of benzyl, and 90 parts of titanium oxide were mixed by agitation. In the same way as in Application Example 1, the obtained mixture was coated on the mold release surface of a PET film that had been subjected to a silicone mold release treatment. After drying at 60C° for 20 min, the PET film was peeled off, forming a curable sheet in the uncured state. The obtained sheet had a thickness of 80 μm .

<Properties of curable sheets>

For the curable sheets prepared in Comparative Examples 1-4, the same tests as those in Application Example 1 were performed.

The results indicated that for the sheets obtained in Comparative Examples 1 and 3, there is little extension at 30C°. In vacuum molding performed at 60C° or 80C°, the sheets ruptured, and it was impossible to bond the sheet to the object to be covered. For the sheets prepared in Comparative Examples 2 and 4, an extension of 30% was realized. However, in vacuum molding at 60C° or 80C°, the sheet could not be bonded to the object to be covered.

Effects of the invention

For the curable sheet of this invention with the aforementioned constitution, at a temperature lower than the curing temperature, the malleability and flexibility are good. The sheet can be well applied to cover the surface of objects having a flat plane or a surface with bumps and dips or a curved surface, free of "wrinkles." Also, the operability is good. When the curable sheet is heated and/or irradiated with light, it is possible to form a strong uniform coating with high hardness and wear resistance.

In addition, before heating or irradiation with light, even when the various components make contact with each other, there is still no curing. Consequently, when the curable sheet is manufactured, the various components can be mixed homogeneously, so that it is possible to form a coating with little degradation in properties and with a good appearance.

PAT-NO: JP402255823A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02255823 A
TITLE: CURABLE SHEET
PUBN-DATE: October 16, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
ABE, HIROSHI
MIYAKE, AKITAKA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
SEKISUI CHEM CO LTD N/A

APPL-NO: JP01215673
APPL-DATE: August 21, 1989

INT-CL (IPC): C08G018/62 , C08F299/00
US-CL-CURRENT: 522/150

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a curable sheet having good malleability, ductility and flexibility before being cured, capable of forming a film of a high hardness after being cured and being curable with heat and light, which is an uncured sheet based on a mixture comprising a specified reactive acrylic resin, a blocked isocyanate, a reactive vinyl monomer and a photosensitizer.

CONSTITUTION: An uncured curable sheet formed from a resin composition mainly comprising a reactive acrylic resin having at least a plurality of hydroxyls, aminos or carboxyls and a weight-average MW of 100000-1000000 and being normally solid, a blocked isocyanate, a reactive vinyl monomer and a photosensitizer. This composition may further contain a normally solid thermoplastic acrylic resin and/or a reactive acrylic oligomer having at least a plurality of hydroxyl, aminos or carboxyls and a weight-average MW of 1000-10000.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-255823

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)10月16日

C 08 G 18/62
C 08 F 299/00

NEN
MRM

7602-4 J
7445-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 硬化性シート

⑯ 特 願 平1-215673

⑰ 出 願 平1(1989)8月21日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)12月28日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-335119

㉑ 発 明 者 阿 部 弘 大阪府高槻市野田2丁目19番5号

㉒ 発 明 者 三 宅 顕 隆 大阪府茨木市見付山1番6号

㉓ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

PTO 2003-2343

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性シート

2. 特許請求の範囲

1. 樹脂組成物にて形成される未硬化状態の硬化性シートであつて、前記樹脂組成物が、重量平均分子量が100,000~1,000,000であり常温で固体状で少なくとも水酸基、アミノ基またはカルボキシル基を複数有する反応性アクリル樹脂と、ブロックイソシアネートと、反応性ビニルモノマーと、光増感剤と、を主成分とすることを特徴とする硬化性シート。

2. 前樹脂組成物には、さらに常温で固体状の熱可塑性アクリル樹脂および/または重量平均分子量が1,000~10,000であり少なくとも水酸基、アミノ基または、カルボキシル基を複数有する反応性アクリルオリゴマーが含まれている請求項1記載の硬化性シート。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、家具、鋼板等の物品表面の保護、装飾、表示用等として、それら物品の表面に貼付け加熱および/または光照射で硬化させて用いられる硬化性シートに関するものである。

(従来の技術)

家具、鋼板等の表面に装飾あるいは表示を施す場合には、一般には塗料が用いられている。ところが、溶剤系の塗料を用いる場合には、有機溶剤が作業中に揮散するため作業環境を悪くし、環境衛生上の問題となつている。水性塗料を用いる場合には、作業環境を損ねることはないが、塗料の乾燥時間が長くなるか、塗料の乾燥のために多大なエネルギーを必要とするといった問題がある。

そこで、近時ではポリ塩化ビニルを主体とするシート状貼付け材料が提案されている。この貼付け材料は、家具、鋼板等の物品表面に貼付けられるものであり、この貼付け材料を用いるときは、作業環境への悪影響がなく、かつシート状であるが故に乾燥の必要もない利点がある。し

かし、このシート状貼付け材料は、主に軟質ポリ塩化ビニルから形成されていて、硬度、耐摩傷性に劣るという欠点がある。

この改善方法として、貼付け後、シート材料を硬化させることにより、表面硬度の高い被膜を形成する技術が提案されている。例えば、特公昭57-13425号公報には、多孔性シート状基材にラジカル反応開始剤を含浸させて開始剤含浸シートを形成し、そのシートの片面または両面にポリマーとラジカル反応性モノマー等とを含有する層を覆着してなる熱硬化型複合シートが提案されている。

また、特公昭60-21630号公報には、熱可塑性および／またはゴム質からなる自己支持性の連続層内に、常温で固体状のラジカル反応性不飽和化合物を含む粉体と、常温で個体状のラジカル反応開始剤を含む粉末とを接触することなく保持させてなるシート材料が提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

末及び樹脂層を溶解混合し、反応硬化させるようにしているので、シート材料の特性が粉末の粒径および混合性に左右され易いという欠点を有しており、またこのシート材料を製造するにあたって、両粉末が接触すると反応が始まることから、各粉末を冷凍した状態で粉砕および混合する必要があつて混合性が悪く、従つて不均一な被膜が形成され易く表面性能はもとより、原料分散性などの外観上に問題があつた。

本発明は上記欠点を解決するものであり、その目的とするところは、硬化前では良好な展延性、可撓性を有して凹凸や曲面を有する物品表面へも良好に、かつ作業性よく被覆することができ、硬化後では均一被膜を有し、かつ硬度の高い被膜を形成することができる熱および光で硬化可能な硬化性シートを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明の硬化性シートは、樹脂組成物にて形成される未硬化状態の硬化性シートであつて、

特公昭57-13425号公報に開示された複合シートは、ラジカル反応性不飽和化合物を有する層と、ラジカル反応開始剤を有する層とが積層された構造をしているため、加熱、加圧時に均一な硬化反応を行わせるには、両層を均一に接触させる必要があつて、加熱および加圧の制御が難しく、また均一な硬化被膜を形成することが難しい。また、ラジカル反応開始剤を含浸させるシート状基材として、紙、織布、不織布等を用いているため、複合シートを凹凸や曲面を有する物品の表面へ被覆する場合には、複合シートが伸び難く物品表面に良好な被膜を形成することが難しい。

特開昭60-21630号公報に開示されたシート材料は展延性があり凹凸や曲面への貼付けは可能と考えられる。ところが、このシート材料にあつては、ラジカル反応性不飽和化合物を含む粉体と、ラジカル反応開始剤を含む粉末とが直接接触することなく、熱可塑性樹脂層等を介して存在しており、そして加熱により両粉

前記樹脂組成物が、重量平均分子量が100,000～1,000,000であり常温で固体状で少なくとも水酸基、アミノ基、または、カルボキシル基を複数有する反応性アクリル樹脂（以下、反応性アクリル樹脂という）と、ブロックイソシアネートと、反応性ビニルモノマーと、光増感剤と、を主成分とすることを特徴としており、そのことにより上記目的が達成される。

前記樹脂組成物には、さらに常温で個体状の熱可塑性アクリル樹脂および／または重量平均分子量が1,000～10,000である少なくとも水酸基、アミノ基またはカルボキシル基を複数有する反応性アクリルオリゴマー（以下、反応性アクリルオリゴマーという）が含有されていてもよい。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の硬化性シートは、樹脂組成物にて形成される未硬化状態のシートであつて、樹脂組成物の組成は、例えば次の4つがあげられる。

① 重量平均分子量が100,000～1,000,000

であり常温(25℃)で固体状の反応性アクリル樹脂と、ブロックイソシアネートと、反応性ビニルモノマーと、光増感剤と、を主成分とするもの。

- ② 重量平均分子量が100,000~1,000,000であり常温で固体状の反応性アクリル樹脂と、ブロックイソシアネートと、反応性ビニルモノマーと、光増感剤と、常温で固体状の熱可塑性アクリル樹脂と、を主成分とするもの。
- ③ 重量平均分子量が100,000~1,000,000であり常温で固体状の反応性アクリル樹脂と、重量平均分子量が1,000~10,000である反応性アクリルオリゴマーと、ブロックイソシアネートと、反応性ビニルモノマーと、光増感剤と、を主成分とするもの。
- ④ 重量平均分子量が100,000~1,000,000であり常温で固体状の反応性アクリル樹脂と、重量平均分子量が1,000~10,000である反応性アクリルオリゴマーと、ブ

(Mw)は、開始剤を用いて重合反応を行う場合の条件により変化させることが可能であり、本発明に用いられる反応性アクリル樹脂は、その重量平均分子量が100,000~1,000,000の範囲のものが選択される。重量平均分子量が100,000を下回ると、得られた硬化性シートはシート形状を保持することが困難となり、貼付け作業時の延伸に対して十分な伸びが得られず、場合によつてはヒビ割れが発生する。逆に、重量平均分子量が1,000,000を上回ると、ブロックイソシアネート等と混合された上記樹脂組成物は成形性に劣り、硬化性シートを調製することが困難となる。また、これらの反応性アクリル樹脂は、硬化後の硬度の關係からTg(ガラス転移点)が0~80℃の範囲で、官能基価(OH価とNH₂価(NH₂価:重合時添加する基の量をOH価と同様の計算もしくはNH₂基を亜硝酸と反応させOH基に変えて定量したもの)と

フクイソシアネートと、反応性ビニルモノマーと、光増感剤と、常温で固体状の熱可塑性アクリル樹脂と、を主成分とするもの。

上記反応性アクリル樹脂は、複数の水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を有するアクリル系ポリマーであり、常温で固体状の重合体である。このような反応性アクリル樹脂は、例えば、(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、スチレン誘導体モノマーと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートや4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートのような水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーまたは、2-アミノエチル(メタ)アクリレートや3-アミノプロピル(メタ)アクリレートのようなアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーか、(メタ)アクリル酸のようなカルボキシル基を有するモノマーとを共重合させて得ることができる。反応性アクリル樹脂の重量平均分子量

COOH基価(COOH価:重合時添加するCOOH基の量をOH価と同様の計算もしくは、COOH基をKOHで滴定した値))が40~150の範囲のものが好ましい。また、反応性アクリル樹脂は、これらの分子重量範囲であれば、異なるポリオールを組み合わせて用いてもよい。

上記反応性アクリルオリゴマーは、主に硬化膜の柔軟性及び伸びを得るために用いられる。この反応性アクリルオリゴマーは、主としてアクリレート繰り返し単位からなり、その分子鎖内に前述の反応性アクリル樹脂同様複数の水酸基、アミノ基、またはカルボキシル基を有するアクリル系オリゴマーであつて、常温で固体、もしくは固溶体状の重合体が好ましく用いられる。このような反応性アクリルオリゴマーは、例えば、(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートや3-ヒドロキシプロピル(メタ)ア

リレートのような水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーまたは、2-アミノエチル(メタ)アクリレートや4-アミノブチル(メタ)アクリレートのようなアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー、(メタ)アクリル酸のようなカルボキシル基を有するモノマーとを共重合させて得ることができる。

本発明においては、反応性アクリルオリゴマーは、重量平均分子量が1,000~10,000の範囲のものが選択される。反応性アクリルオリゴマーの重量平均分子量が1,000を下回ると、得られた樹脂組成物の成形性に劣り、硬化性シートの取り扱いが困難となる。重量平均分子量が10,000を上回ると得られるシートに可塑性がなくなり成形性が劣る。また、この反応性アクリルオリゴマーは、シートの成形性と硬化後の皮膚硬度の関係からガラス転移点が一50℃~40℃の範囲内で、官能基価

(反応性アクリル樹脂の場合と同様)が80~250の範囲のものが好ましい。反応性アクリルオリゴマーは、これらの分子量範囲内のものであれば、複数種の反応性アクリルオリゴマーを組み合わせて用いてもよい。

また、その添加量は反応性アクリル樹脂100重量部に対し、5~200重量部、さらには5~50重量部添加されるのが好ましい。

上記ブロックイソシアネートは、反応性アクリル樹脂(反応性アクリルオリゴマーが配合される場合には、反応性アクリル樹脂および反応性アクリルオリゴマー)を硬化させるための加熱反応型硬化剤として用いられる。ここで、ブロックイソシアネートとは、分子内に2個以上のイソシアネート基を持つイソシアネート化合物のイソシアネート基を、フェノール、オキシム、ε-カプロラクタム、マロン酸エステルなど

のブロック剤でブロックした化合物を意味する。上記イソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの単量体、またはこれらのトリメチロールプロパン付加体、イソシアヌレート変性体、カルボジイミド変性体などがある。ブロックイソシアネートは、加熱により上記ブロック剤が脱離し、生じたイソシアネート基が反応性アクリル樹脂(反応性アクリルオリゴマーを含む場合には反応性アクリル樹脂および反応性アクリルオリゴマー)の官能基と架橋反応を起こす。ブロックイソシアネートの含有量は、反応性アクリル樹脂(反応性アクリルオリゴマーが配合される場合には、反応性アクリル樹脂および反応性アクリルオリゴマー)が有する官能基の数と、該ブロックイソシアネートに含まれるイソシアネート基の数と

の比(官能基価/NCO価)が0.5~2.0の範囲となるように調整されるのが好ましく、より好ましくは0.8~1.2の範囲である。

上記反応性ビニルモノマーについては、上記反応性アクリル樹脂との相溶性の良好な材料として、(メタ)アクリル系、スチレン系の材料が適している。アクリル系の反応性ビニルモノマーとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレートなどの1官能タイプや、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アク

リレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能タイプが適用できる。

ステレン系の反応性ビニルモノマーとしては、ステレン、 α -メチルステレン、 α -エチルステレン、 p -メチルステレン、 p -メトキシステレン、 p -フエニルステレン、 p -エトキシステレン、 p -クロロステレン、 m -クロロステレン、 o -クロロステレンなどの各種ステレン誘導体が適用できる。これらの反応性ビニルモノマーの添加量は、反応性アクリル樹脂(熱可塑性アクリル樹脂および/または反応性アクリルオリゴマーを含む場合には、反応性アクリル樹脂、熱可塑性アクリル樹脂および/または反応性アクリルオリゴマー)100重量部に対して、20~200重量部(以下、単に部と記す)の範囲となるように調

整するのが好ましく、より好ましくは40~150部の範囲である。また、反応性ビニルモノマーは、一様に限らず二種以上を組み合わせて用いることができる。

上記熱可塑性アクリル樹脂は、ポリアクリル酸エステルのことであり、通常はポリメチルメタクリレート、またはポリメチルメタクリレート共重合体を用いることができる。その他のアクリル酸エステルの重合体およびそれらのブレンド物を用いることもできる。また、その添加量は反応性アクリル樹脂100部に対し5~50部添加されるのが好ましい。

上記光増感剤は、通常用いられているものが適用でき、例えばベンゾインアルキルエーテル系、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系などの光増感剤が好適に用いられる。ベンゾインエーテル系では、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエ

ーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなど、アセトフェノン系では2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2, 2'-ジブトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、 p -ter-ブチルトリクロロアセトフェノンなど、ベンゾフェノン系では、ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ジベンゾスベロンなど、チオキサントン系ではチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-エチルアントラキノンなどがある。光増感剤の添加量は樹脂組成物の組成によつてその適正量は異なるが、反応性ビニルモノマー量100部に対して、0.5~2.0部の範囲が好ましい。また、光増感剤は一様に限らず、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

また、上記樹脂組成物には顔料、染料等の着色剤が含まれてもよい。着色剤は通常の塗料で用いられる顔料、染料等が使用できる。例えば、顔料では、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、シアニン系顔料、キナクリドン系顔料などがあり、染料ではアゾ系染料、アントラキノン系染料、インジゴイド系染料、ステルベン系染料などがあり、またアルミフレーク、ニッケル粉、金粉、銀粉等の金属粉などを着色剤として用いてもよい。高隠蔽性を有する着色剤を用いる場合には、着色剤の総量は樹脂の固形分100部に対して、2~100部の範囲が好ましい。また、上記樹脂組成物には必要に応じて、防錆剤、充填剤、老化防止剤などが含有されてもよい。

上記各成分を混合して樹脂組成物が得られ、この樹脂組成物にて本発明の硬化性シートが形成される。この硬化性シートは、加熱前では未硬化状態であつて、展延性お

よび可撓性に優れ、凹凸や曲面を有する物品表面に沿って良好に被覆することができ、また、硬化性シートを物品表面に被覆した後、所定温度以上の温度で加熱および光を照射することによつて、硬質の被膜が形成される。上記硬化性シートが、被覆すべき物品に対して十分な粘着力を有していない場合には、その表面に接着剤層を積層してもよく、この接着剤層を介して物品表面に硬化性シートを貼付ければよい。接着剤層としては、例えば、EVA系ホットメルト接着剤、SIS系ホットメルト接着剤、アクリル系ホットメルト接着剤、不飽和ポリエステル系の未架橋物、アクリル系粘着剤、後硬化アクリル接着剤などがあげられ、これらのブレンド物、あるいは積層物でも使用できる。

さらに、本発明の硬化性シートは塗装に代わつて使用されるものであるので、シートの表面にクリアー層が設けられてもよい。

クリアー層としては、透明な樹脂組成物、例えば本発明で用いられる樹脂組成物であつて、着色剤が含まれない樹脂組成物の層を設けてもよく、あるいはアクリル系、フッ素系、ウレタン系、塩化ビニル系樹脂等の透明性に優れたシート材料を用いることもできる。

このようにして構成される硬化性シートは任意の方法で製造されて良い。例えば、上記した樹脂組成物を酢酸エチル、トルエン等の有機溶剤に溶解し、シリコーン離型剤等で離型処理されたフィルム上に塗工し、乾燥して薄いシートの樹脂層を形成する。次いで、フィルムから樹脂層を剥離することによつて得ることができる。

(実施例)

以下に本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

硬化性シートの調整

実施例 1

アクリルポリオール(日本触媒化学工業株式会社、アロタン2040-145、 $T_g 40^\circ\text{C}$ 、OH価80、重量平均分子量339,000)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業株式会社、タケネートB-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのオキシムブロック体、NCO%7.3)を固形分で49部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、メチルメタクリレート80部、ベンジル1.5部および酸化チタン60部を攪拌しながら混合した。この混合物をシリコーン離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム(新研化学工業株式会社、膜厚40 μm 、以下PETフィルムとする)の離型面に塗工し、60 $^\circ\text{C}$ にて20分間乾燥させた後、PETフィルムを剥離することにより未硬化状態の硬化性シートを得た。得られたシートの膜厚は100 μm であつた。

実施例 2

アクリルポリオール(日本触媒化学工業株式会社、アロタン2040-145、 $T_g 40^\circ\text{C}$ 、OH価80、重量平均分子量339,000)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業株式会社、タケネートB-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのオキシムブロック体、NCO%7.3)を固形分で59部(このブロックイソシアネートは、アクリルポリオールの水酸基に対し、1.2当量のイソシアネート基を有する)、ジエチレングリコールジメタクリレート40部、ベンジル0.7部および酸化チタン40部を攪拌しながら混合した。この混合物を実施例1と同様にシリコーン離型処理したPETフィルムの離型面に塗工し、60 $^\circ\text{C}$ にて20分間乾燥させた後、PETフィルムを剥離することにより未硬化状態の硬化性シートを得た。得られたシートの膜厚は100 μm であつた。

実施例 3

アクリルポリオール(日本触媒化学工業製、アロタン2040-132、 T_g 20℃、OH価80、重量平均分子量365,000)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業製、タケネートB-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのオキシムブロック体、NCO%7.3)固形分で49部(このブロックイソシアネートは、アクリルポリオールの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、熱可塑性アクリル樹脂(三菱レーヨン製、ハイベツトHBS)10部、メチルメタクリレート88部(アクリルポリオールと熱可塑性アクリル樹脂との固形分100部に対して80部)、ベンゾフェノン1.4部、カーボンブラック20部および酢酸エチル100部を撹拌しながら混合した。この混合物を実施例1と同様にシリコーン離型処理したPETフィルムの離型面に塗工し、乾燥させた後、PETフィルムを剥離することにより未硬化状態の

と同様にシリコーン離型処理したPETフィルムの離型面に塗工し、乾燥させた後、PETフィルムを剥離することにより未硬化状態の硬化性シートを得た。得られたシートの膜厚は80 μ mであった。

実施例5

アクリルポリオール(日本触媒化学工業製、アロタン2040-145、 T_g 40℃、OH価80、重量平均分子量339,000)を固形分で100部に、アクリルポリオールオリゴマー(日本カーバイド製、ニカライトH-870、 T_g -45℃、OH価200、重量平均分子量2,200-2,500)固形分で30部、ブロックイソシアネート(武田薬品工業製、タケネートB-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのオキシムブロック体、NCO%7.3)固形分で86部(このブロックイソシアネートは、上記アクリルポリオールとアクリルポリオールオリゴマーの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネ

硬化性シートを得た。得られたシートの膜厚は80 μ mであった。

実施例4

アクリルポリオール(日本触媒化学工業製、アロタン2040-132、 T_g 20℃、OH価80、重量平均分子量365,000)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業製、タケネートB-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのオキシムブロック体、NCO%7.3)固形分で59部(このブロックイソシアネートは、アクリルポリオールの水酸基に対し、1.2当量のイソシアネート基を有する)、熱可塑性アクリル樹脂(三菱レーヨン製、ハイベツトHBS)20部、ジエチレングリコールジメタクリレート72部(アクリルポリオールと熱可塑性アクリル樹脂との固形分100部に対して60部)、ベンゾフェノン1.2部、酸化鉄35部および酢酸エチル100部を撹拌しながら混合した。この混合物を実施例1

と基を有する)、メチルメタクリレート130部(アクリルポリオールとアクリルポリオールオリゴマーの固形分100部に対して100部)、ベンジル1.5部および酸化チタン80部を撹拌しながら混合した。この混合物を実施例1と同様にシリコーン離型処理されたPETフィルムの離型面に塗工し、60℃にて20分間乾燥させた後、PETフィルムを剥離することにより未硬化状態の硬化性シートを得た。得られたシートの膜厚は100 μ mであった。

実施例6

アクリルポリオール(日本触媒化学工業製、アロタン2040-145、 T_g 40℃、OH価80、重量平均分子量339,000)を固形分で100部に、アクリルポリオールオリゴマー(日本カーバイド製、ニカライトH-870、 T_g -45℃、OH価200、重量平均分子量2,200-2,500)固形分で20部、ブロックイソシアネート(武田薬品

工業陶製、タケネートB-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのオキシムブロック体、NCO%7.3) 固形分で70部(このブロックイソシアネートは、アクリルポリオールとアクリルポリオールオリゴマーの水酸基に対し、1.2当量のイソシアネート基を有する)、ジエチレングリコールジメタクリレート72部(アクリルポリオールとアクリルポリオールオリゴマーの固形分100部に対して60部)、ベンジル1.4部および酸化チタン77部を撹拌しながら混合した。この混合物を実施例1と同様にシリコン離型処理したPETフィルムの離型面に塗工し、乾燥させた後、PETフィルムを剥離することにより未硬化状態の硬化性シートを得た。得られたシートの膜厚は100 μ mであつた。

実施例7

アクリルポリオール(日本触媒化学工業陶製、アロタン2040-132、Tg20℃、OH価80、重量平均分子量365,000)

フィルムの離型面に塗工し、乾燥させた後、PETフィルムを剥離することにより未硬化状態の硬化性シートを得た。得られたシートの膜厚は80 μ mであつた。

実施例8

アクリルポリオール(日本触媒化学工業陶製、アロタン2040-132、Tg20℃、OH価80、重量平均分子量365,000)を固形分で100部に、アクリルポリオールオリゴマー(日本カーバイド製、ニカライトH-870、Tg-45℃、OH価200、重量平均分子量2,200-2,500)固形分で20部、ブロックイソシアネート(武田薬品工業陶製、タケネートB-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのオキシムブロック体、NCO%7.3)を固形分で70部(このブロックイソシアネートは、アクリルポリオールとアクリルポリオールオリゴマーの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、熱可塑性アクリル樹脂(三

を固形分で100部に、アクリルポリオールオリゴマー(日本カーバイド製、ニカライトH-870、Tg-45℃、OH価200、重量平均分子量2,200-2,500)固形分で30部、ブロックイソシアネート(武田薬品工業陶製、タケネートB-815N、水添ジフェニルメタンジイソシアネートのオキシムブロック体、NCO%7.3)固形分で86部(このブロックイソシアネートは、アクリルポリオールとアクリルポリオールオリゴマーの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、熱可塑性アクリル樹脂(三菱レーヨン製、ハイベットHBS)30部、メチルメタクリレート96部(アクリルポリオールとアクリルポリオールオリゴマーと熱可塑性アクリル樹脂との固形分100部に対して60部)、ベンゾフェノン1.4部、カーボンブラック20部および酢酸エチル100部を撹拌しながら混合した。この混合物を実施例1と同様にシリコン離型処理したPET

三菱レーヨン製、ハイベットHBS)20部、ジエチレングリコールジメタクリレート112部(アクリルポリオールとアクリルポリオールオリゴマーと熱可塑性アクリル樹脂との固形分100部に対して80部)、ベンゾフェノン1.4部、酸化鉄60部および酢酸エチル200部を撹拌しながら混合した。この混合物を実施例1と同様にシリコン離型処理したPETフィルムに塗工し、乾燥させた後、PETフィルムを剥離することにより未硬化状態の硬化性シートを得た。得られたシートの膜厚は80 μ mであつた。

実施例9

酢酸エチル300部に、反応性アクリル樹脂(メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸とアクリル酸2-アミノエチルの共重合体、Mw=565,000、Tg35℃、COOH価20とNH₂価40)を固形分で100部に、ブロックイソシアネート(武田薬品工業陶製、タケネートB-815N、ケトオキシムプロ

フク N C O 7.3 %) 38 部 (この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0 当量のイソシアネート基を有する) と、メタアクリル酸メチル 40 部、ベンゾフェノン 1.6 部をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコン離型処理したポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥し硬化性シートを作成した。シートの厚みは、80 μ m であった。

実施例 10

酢酸エチル 300 部に、反応性アクリル樹脂 (メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸 2-ヒドロキシエチルとアクリル酸エチルの共重合体、 $M_w = 250,000$ 、 $T_g 15^\circ\text{C}$ 、OH 価 40 と COOH 価 40) を固形分 100 部に、ブロックイソシアネート (武田薬品工業製、タケネート B-815N、ケトオキシムブロック N C O 7.3 %) 59 部 (この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対

クイソシアネート (日本ポリウレタン工業製、コロネート 2513、アセト酢酸エチルブロック、N C O = 10.2 %) 47 部 (この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.0 当量のイソシアネート基を有する) と、メタアクリル酸メチル 30 部、ベンゾフェノン 20 部、キナクリドン 20 部をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコン離型処理した PET フィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、70℃にて10分間乾燥し硬化性シートを作成した。シートの厚みは、100 μ m であった。

実施例 12

酢酸エチル 300 部に、反応性アクリル樹脂 (メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸とアクリル酸 3-アミノプロピルとの共重合体、 $M_w = 521,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、COOH 価 40 と NH_2 価 40) を固形分 100 部に、アクリルポリアミンオリゴマー (ブロックイソシアネート (武田薬品工業製、タケネ

し、1.2 当量のイソシアネート基を有する) と熱可塑性アクリル樹脂 (三菱レーヨン製、ハウベツト HBS) 30 部、ジエチレングリコールジメタクリレート 30 部、ベンジル 1.5 部、酸化チタン 40 部をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコン離型処理した PET フィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥し硬化性シートを作成した。シートの厚みは、200 μ m であった。

実施例 11

酢酸エチル 300 部に、反応性アクリル樹脂 (メタアクリル酸メチルとメタアクリル酸 2-ヒドロキシエチルとメタアクリル酸 4-アミノブチルの共重合体、 $M_w = 368,000$ 、 $T_g 10^\circ\text{C}$ 、OH 価 40 と NH_2 価 40) 固形分 100 部に、ブロックアクリルポリカルボン酸 (メタアクリル酸ステアрилとメタアクリル酸との共重合体、 $M_w = 25,000$ 、 $T_g 20^\circ\text{C}$ 、酸価 20) 固形分で 10 部、ブロッ

ト B-815N、ケトオキシムブロック N C O = 7.3 %) 59 部 (この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂の官能基に対し、1.2 当量のイソシアネート基を有する)、酸化チタン 40 部とヘキサメチレンジメタクリレート 20 部、4-クロロベンゾフェノン 3 部をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコン離型処理した PET フィルムの離型面にアプリケーションで塗工し、80℃にて5分間乾燥し硬化性シートを作成した。シートの厚みは、150 μ m であった。

実施例 13

酢酸エチル 300 部に、反応性アクリル樹脂 (1 に同じ) 固形分 100 部に、アクリルポリカルボン酸オリゴマー (アクリル酸エチルとメタアクリル酸との共重合体、 $M_w = 25,000$ 、 $T_g -20^\circ\text{C}$ 、酸価 50) 固形分で 20 部、ブロックイソシアネート (日本ポリウレタン工業製、コロネート 2513、アセト酢酸エチルブロック、N C O = 10.2

%) 41部 (この架橋剤は上記反応性アクリル樹脂とアクリルポリカルボン酸エリゴマーの縮合部基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、クロム酸亜鉛2部とメタアクリル酸メチル30部、ベンゾフェノン20部をよく攪拌しながら混合した。この混合物をシリコン離型処理したポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの離型面に施工し、70℃にて10分間乾燥し硬化性シートを作成した。シートの厚みは、80μmであった。

硬化性シートの性能

シートの性能は、伸び性、真空成形性、密着性および硬度について試験した。

伸び性は、30℃雰囲気下でシートを100%伸長させ、シートに引き裂けを生じたか否かで評価した。

成形性は、シートを基材に貼付け、この積層体を60℃で真空成形した際の破損の容易さ、およびシート表面の外観で評価した。

密着性は、上記のようにして成形した積層体を160℃、30分の加熱および高圧水銀灯 (160w/cm、高さ15cm) で2分間照射した後、硬化した膜の表面に1mm間隔の切れ目を蒸着目状に100個入れ、これに市販の粘着テープを貼付け、次いでテープを剥がして蒸着目片の残留%で評価した。

硬度は、JIS K 5400に準じた鉛筆硬度試験で評価した。なお、基材として銅板を用いた場合の試験結果を表1に示し、基材として塗装銅板を用いた場合の結果を表2に示した。基材として銅板を用いた場合には接着剤層を使用せずシートを直接銅板に貼付け、塗装銅板を用いた場合には、真空成形時のシートの塗装銅板との密着性を確保するために、シートの裏面に接着剤層 (アクリル系粘着剤、綜研化学製、S Eダイナマー44、厚さ10μm) を設けたもので真空成形を実施した。(以下余白)

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
伸び性	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず
真空成形性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
硬 度	H	2H	H	3H	H	2H	H	3H

貼付け基材：銅板 (接着剤層なし)

表 2

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
伸び性	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず
真空成形性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
硬 度	HB	H	HB	H	HB	H	HB	H

貼付け基材：塗装銅板
接着剤層：アクリル系粘着剤 (綜研化学製、S Eダイナマー44)、厚さ10μm

表 1-つづき

実施例	9	10	11	12	13
伸び性	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず
真空成形性	良好	良好	良好	良好	良好
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
硬 度	2H	H	2H	H	H

表 2-つづき

実施例	9	10	11	12	13
伸び性	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず	裂けず
真空成形性	良好	良好	良好	良好	良好
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
硬 度	HB	B	HB	HB	B

比較例 1

アクリルポリオール（日本触媒化学工業
製、アロタン2040-136、Tg 40℃、
OH価80、重量平均分子量29,000）を
固形分で100部に、ブツクイソシアネー
ト（武田薬品工業製、タケネートB-81
5N、NCO% 7.3）固形分で49部（この
ブツクイソシアネートは、アクリルポリ
オールの水酸基に対し、1.0当量のイソシア
ネートを有する）、ジエチレングリコールジ
メタクリレート80部、ベンジル1.2部およ
び酸化チタン45部を攪拌しながら混合した。
この混合物を実施例1と同様にシリコーン
離型処理されたPETフィルムの離型面に塗工
し、60℃にて20分間乾燥させた後、PET
フィルムを剥離することにより未硬化状態
の硬化性シートを得た。得られたシートの厚
さは80μmであつた。

比較例 2

アクリルポリオール（日本触媒化学工業製

80μmであつた。

比較例 3

アクリルポリオール（日本触媒化学工業製、
アロタン2040-136、Tg 40℃、
OH価80、重量平均分子量29,000）を
固形分で100部に、アクリルポリオールオリ
ゴマー（日本カーバイド製、ニカライトH
-870、Tg -45℃、OH価200、重
量平均分子量2,200-2,500）固形分で
30部、ブツクイソシアネート（武田薬品
工業製、タケネートB-815N、水添ジ
フェニルメタンジイソシアネートのオキシム
ブツク体、NCO% 7.3）固形分で86部
（このブツクイソシアネートは、アクリル
ポリオールおよびアクリルポリオールオリ
ゴマーの水酸基に対し、1.0当量のイソシア
ネートを有する）、ジエチレングリコールジ
メタクリレート104部（アクリルポリ
オール固形分とアクリルポリオールオリ
ゴマーの100部に対して80部）、ベンジル1.5部

製、アロタン2040-136、Tg 40℃、
OH価80、重量平均分子量29,000）を
固形分で100部に、ブツクイソシアネー
ト（武田薬品工業製、タケネートB-81
5N、水添ジフェニルメタンジイソシアネー
トのオキシムブツク体、NCO% 7.3）固
形分で49部（このブツクイソシアネート
は、アクリルポリオールの水酸基に対し、1.
0当量のイソシアネート基を有する）、熱可
塑性アクリル樹脂（三菱レーヨン製、ハイベ
レットHBS）10部、ジエチレングリコー
ルジメタクリレート110部（アクリルポリ
オールと熱可塑性アクリル樹脂固形分100
部に対して100部）、ベンジル1.5部およ
び酸化チタン50部を攪拌しながら混合した。
この混合物を実施例1と同様にシリコーン離
型処理したPETフィルムの離型面に塗工し、
60℃にて20分間乾燥させた後、PETフ
ィルムを剥離することにより未硬化状態の硬
化性シートを得た。得られたシートの厚さは

および酸化チタン90部を攪拌しながら混合
した。この混合物を実施例1と同様にシリ
コーン離型処理されたPETフィルムの離型面
に塗工し、60℃にて20分間乾燥させた後、
PETフィルムを剥離することにより未硬化
状態の硬化性シートを得た。得られたシート
の厚さは80μmであつた。

比較例 4

アクリルポリオール（日本触媒化学工業製、
アロタン2040-136、Tg 40℃、
OH価80、重量平均分子量29,000）を
固形分で100部に、アクリルポリオールオリ
ゴマー（日本カーバイド製、ニカライトH
-870、Tg -45℃、OH価200、重
量平均分子量2,200-2,500）固形分で
20部、ブツクイソシアネート（武田薬品
工業製、タケネートB-815N、水添ジ
フェニルメタンジイソシアネートのオキシム
ブツク体、NCO% 7.3）固形分で70部
（このブツクイソシアネートは、アクリル

ポリオールおよびアクリルポリオールオリゴマーの水酸基に対し、1.0当量のイソシアネート基を有する)、熱可塑性アクリル樹脂(三菱レーヨン製、ハイペレットHBS)20部、ジエチレングリコールジメタクリレート140部(アクリルポリオール、アクリルポリオールオリゴマーおよび熱可塑性アクリル樹脂の固形分100部に対して100部)、ベンジル1.8部および酸化チタン90部を攪拌しながら混合した。この混合物を実施例1と同様にシリコーン離型処理したPETフィルムの離型面に塗工し、60℃にて20分間乾燥させた後、PETフィルムを剥離することにより未硬化状態の硬化性シートを得た。得られたシートの膜厚は80μmであつた。

<硬化性シートの性質>

比較例1～4で得られた硬化性シートを用いて実施例1と同様の試験を行った。

その結果、比較例1および3で得られたシートは、30℃での伸びがほとんどなく、ま

ばらつきが少なく、また外観の良好な被膜を得ることができる。

以上

出願人 横水化学工業株式会社

代表者 廣田 馨

た60℃、80℃での真空成形において、シートが切れ、シートが被着体に粘着しなかつた。比較例2および4で得られたシートは30%の伸びは達成されたが、60℃、80℃での真空成形において、シートが被着体に粘着しなかつた。

(発明の効果)

本発明の硬化性シートの構成は上述の通りであり、硬化温度以下の状態では、延展性、可塑性に優れており、平面はもちろん、多少の凹凸や曲面を有する物品表面へ「しわ」を生じることなく良好に、かつ作業性よく被覆することができる。また、硬化性シートは、加熱および/または光を照射することによって、硬度および耐摩傷性に優れた強固で均一な被覆を形成することができる。

さらに、加熱前または光照射前では各成分を接触させたとしても硬化に至ることがないので、この硬化性シートを製造する際には、各成分を均一に混合することができ、物性の